

УДК 669-153.77

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОРМА УГЛЕРОДА (ФУЛЛЕРЕНЫ)

В СТАЛЯХ И ЧУГУНАХ

Закирничная М.М., Кузеев И.Р.

(Уфимский государственный нефтяной технический университет)

До настоящего времени не выяснена роль углерода в формировании структуры и свойств железо-углеродистых сплавов. Традиционно считается, что углерод в структуре сталей и чугунов присутствует в составе химических соединений (карбидов), твердого раствора, а также в виде основной аллотропной модификации – графита [1]. В чугуне получены кристаллы другой модификации углерода - алмаза, отличающегося своими свойствами от известных видов синтетических алмазов и аналогичного природному [2]. Многие авторы описывают углеродные образования в сталях и чугунах, происхождение которых еще недостаточно изучено, например, так называемые «взорванные глобулы» [3], кольца углеродных атомов или цепочки, в которых атомы связаны ковалентно [4]. Отмечается также, что углерод может образовывать структуры, напоминающие замкнутые многоугольники, в том числе шестигранник [5], и коралловидный графит [6-8]. Наряду с α -Fe в чугунах обнаружена FeC-фаза [9] и другие виды соединений железа с углеродом, которые получили общее название ϵ -карбиды [1]. При этом не установлены их химические формулы, поэтому они обычно обозначаются в виде Fe_nC . Кроме того, продолжается дискуссия о природе цементита, так как существуют многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу твердого раствора [10-12].

Углерод в любой форме – твердое тело в отличие от своих газообразных «соседей» по периодической системе элементов. Это объясняется полимерным строением молекул углерода [13], поэтому и *графит*, и *алмаз*, состоящие из одинаковых, только углеродных атомов, относят к полимерам. Любой кристалл алмаза представляет собой, по существу, идеально построенный трехмерный полимер. В графите полимерная упорядоченность распространяется только по

плоскости. Существуют и одномерные (линейные) полимеры углерода: *карбин* и *поликумулен*. Кроме того, в настоящее время углерод известен как единственный элемент периодической системы, способный образовывать объемные полиэдрические структуры не только путем химического синтеза (кубан [14], призмейн [15] и пентагон [16]), но и путем самоорганизации (*фуллерены* [4]).

В настоящее время понятие «фуллерены» применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода C_n (n от 24 и более) и твердым телам на их основе [17-19]. Однако еще несколько лет назад фуллереном (точнее бакминстерфуллереном) называли молекулу C_{60} , атомы которой располагаются на поверхности сферы в вершинах 12 равносторонних пятиугольников и 20 равносторонних шестиугольников. Ее радиус составляет 0,357 нм. Уникальные свойства фуллеренов привлекают внимание ученых всего мира.

Для углерода характерно также состояние с неупорядоченной структурой, называемое аморфным (кокс, сажа, древесный и активный угли и др.) [20].

Известно, что углеродистые стали и чугуны обладают значительной гетерогенностью химического состава и свойств из-за несовершенства строения. Поэтому в локальных областях сплавов вполне возможно наличие разных соединений углерода, в том числе и фуллеренов. Однако фуллерены, в отличие от других форм углерода, до сих пор не идентифицированы как структурная составляющая железо-углеродистых сплавов, хотя существует достаточно большое количество экспериментальных данных, которые свидетельствуют в пользу их образования. Приведем наиболее важные, с нашей точки зрения, факты:

1) существуют труднообъяснимые феномены поведения расплава при нагреве [110]: наличие аномального изменения вязкости расплава при определенном содержании углерода в стали; образование пленки на поверхности расплава и ее исчезновение при снижении температуры нагрева (при $C \leq 0,008\%$ пленка отсутствует); многократное удаление пленки и последующий переплав приводят к заметному снижению содержания углерода в стали. Предполагают, что образование пленки связано либо с оксидами, либо с карбидами железа, либо с

графитом;

2) несмотря на многочисленные исследования, цементит остается фазой, требующей дальнейшего изучения. Тот факт, что химический состав этой фазы приблизительно соответствует формуле Fe_3C , является единственным аргументом в пользу сложившихся представлений о цементите как о метастабильном химическом соединении – карбиде железа [22, 23]. Для цементита не выполняется правило валентности, теплота его образования очень мала, первичный, вторичный и третичный цементиты образуются в широком интервале температур, модуль Юнга цементита оказался меньше, чем у железа [12, 39]. Все это характерно для твердых растворов, а не для химических соединений. Кроме того, до сих пор точно не определена температура плавления цементита (приводятся значения от 1207 до 1500 °С [25]). Невозможно описать механизм образования эвтектического цементита даже при сверхбыстром охлаждении расплава. Трудно объяснить, почему устойчивость цементита не зависит от скорости охлаждения, а также почему цементит распадается гораздо быстрее при термической обработке отливок, если их заранее охладить до комнатной температуры и провести закалку. Растворение цементита в аустените при термообработке сталей и чугунов сопровождается его полным распадом, в то время как химическое соединение должно сохранять определенную химическую индивидуальность [22]. Обнаружены и другие виды химических соединений железа с углеродом, которые получили общее название ϵ -карбиды. При этом не установлена их химическая формула и поэтому обозначается как Fe_nC [1];

3) остаются пока неясными важнейшие аспекты механизма аустенизации [26]. Это относится к начальной стадии превращения перлита, к непосредственным физическим факторам, которые обуславливают переход эвтектоидного феррита, содержащего незначительное количество углерода, в аустенит. Наиболее распространена гипотеза, согласно которой образование зародышей аустенита при температуре A_1 оказывается возможным вследствие непрерывного возникновения в феррите флуктуационных областей, обогащенных углеродом до концентрации, близкой к эвтектоидной. Однако это не согласуется с некото-

рыми экспериментальными результатами и теоретическими представлениями;

4) при исследовании механизма образования центров кристаллизации графита в чугунах на молекулярном уровне в рамках термодинамической модели квазиравновесных систем было определено [27], что ими должны быть полиэдры – идеальные структуры, напоминающие фуллерены;

5) в центре зерна шаровидного графита модифицированных высокопрочных чугунов экспериментально выявлено наличие насыщенного модификаторами ядра, не деформируемого из-за высокой твердости (близкой к твердости алмаза), при прокатке и волочении. Последнее обстоятельство находит объяснение только для роста зерен графита из жидкой фазы. Поэтому было высказано предположение [6], что сведения о фуллеренах позволяют найти недостающее звено в гипотезе о механизме формирования шаровидного графита в модифицированных чугунах: фуллерены могут реально существовать некоторое время на молекулярном уровне (в начальные моменты процесса кристаллизации графита);

б) установлено, что углерод в сталях и чугунах может еще находиться в состояниях, которые не соответствующих классическому определению фазы и требующих специального обсуждения [28]. Утверждается, что значительная, а в некоторых случаях большая часть углерода находится в сплавах системы Fe-C именно в этих состояниях. Было предложено, что углерод в закаленной, отпущенной или подвергнутой холодной пластической деформации стали может присутствовать в: а) нормальных позициях внедрения в решетке свежезакаленного или отпущенного после закалки мартенсита; б) карбидной фазе θ -Fe₃C (цементит); в) карбиде ϵ -Fe₃C (ϵ -карбид); г) микронесплошностях структуры сплава (близко к состоянию аморфного углерода); д) в виде атмосфер Котрелла (вокруг дислокаций скапливаются атомы углерода); е) в виде сегрегаций на дислокационных скоплениях, которые представляют собой кластеры из большого числа слабо связанных атомов углерода. Существенную роль в образовании этих скоплений углерода играет химическое взаимодействие углерод-углерод. Определено, что на ранних стадиях отпуска (после завершения распа-

да мартенсита) большая часть углерода стали (не менее 60%) находится в свободном состоянии в виде сегрегаций на дислокационных скоплениях;

7) известно [29, 30], что жидкие чугуны представляют собой систему с микрон неоднородностями масштаба $1 \dots 10$ нм: железоуглеродистые группировки $(C_mFe)_n$, где $m \approx 12$, а n - большое число, быстро возрастающее с повышением концентрации углерода и понижением температуры;

8) сообщается о наличии в образцах высокопрочных чугунов FeC-фазы наряду с α -Fe. Высказано предположение [10], что особенность процесса структурообразования чугуна состоит в формировании высокоуглеродистого карбида типа FeC (содержание углерода около 17,4%) и его графитизации с образованием гетерогенных включений графита. Также упоминаются Fe-C кластерные образования в расплаве, сохраняющие «размытую» кристаллическую решетку аустенита с различной концентрацией атомов углерода;

9) экспериментально определено, что в структуре чугуна свободный углерод может существовать в виде алмазоподобных образований и α -карбина. На основании этого предложено коралловидное строение графита в чугуне [6], причем следует обратить внимание на его спиралевидную форму, напоминающую бакитьюб;

10) большой интерес вызывают работы, в которых описываются структуры углерода, очень напоминающие фуллерены. Например, темные или черные частицы, выделенные Муассаном из структуры железо-углеродистых сплавов, и имеющие свойства, близкие к алмазу [31]. К таким структурам также относятся кольца углеродных атомов или цепочки соединения атомов углерода, связанных ковалентно (карбин). Их рассматривают как "предграфит", "предцементит", "предалмаз" [4]. Также отмечается, что углерод может образовывать структуры, напоминающие замкнутые многоугольники, в том числе и шестигранник [5].

Проведенные исследования многих авторов были очень близки к тому, чтобы объединить многообразие углеродных форм их фуллеренным строем. Коралловидный графит в чугуне может быть ничем иным как бакитьюбом, а угле-

родные цепочки и так называемые "взорванные глобулы" [3] - недостроенные фуллерены. Это подтверждается предложенной капельной моделью образования фуллеренов, которая рассматривает эволюцию углеродных атомов на фоне конденсированного состояния углеродной капли [32];

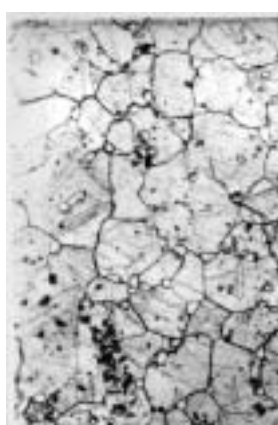
11) образование фуллеренов как структур адаптации и определенной иерархической ступени в строении сплавов должно проходить в неравновесных условиях. Это может быть любой технологический процесс, напрямую связанный с изменением количества углерода в структуре, и относящийся к металлургическим процессам получения углеродистых чугунов и сталей или к диффузионному насыщению поверхностных слоев металла углеродом. Науглероживание поверхностного слоя металла может быть целевым (химико-термическая обработка) или побочным и нежелательным процессом (сопутствует переработке нефти). Нефтегазовая отрасль – единственная, в которой углерод играет ведущую роль во всех процессах: при переработке углеводородного сырья используется сложный комплекс последовательных реакций, приводящих к его последовательному уплотнению и обезводороживанию вплоть до твердого, сильно обогащенного углеродом вещества – кокса [33]. Несмотря на различные механизмы образования и большое количество самостоятельных морфологических разновидностей, во всех случаях он активно взаимодействует с поверхностью металла. Высокие температуры способствуют диффузии углерода кокса вглубь поверхности. Такие процессы наблюдаются в стенках реакторов замедленного коксования, на поверхности катализаторов каталитического риформинга, крекинга, в трубах змеевиков печей пиролиза.

Увеличение содержания углерода в металле приводит к изменению прочностных и пластических свойств металла за счет образования карбидов, локальному охрупчиванию металла и образованию в этих местах трещин под действием рабочих напряжений [34-36]. Например, в сечении стенки труб змеевиков печей пиролиза (рисунок 1) после эксплуатации в течение около 10 тыс. часов наблюдаются три зоны, отличающиеся микроструктурой (рисунок 2): основной металл, переходная зона и науглероженная зона с трещинами, идущими

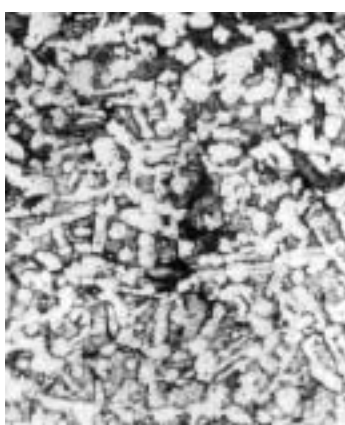
от внутренней поверхности. Основной металл имеет аустенитную структуру с небольшим количеством карбидной фазы. По сравнению с ней, по мере приближения к внутренней поверхности размер зерна аустенита уменьшается и увеличивается количество карбидов: науглероженная зона содержит уже около 50% карбидной фазы.



Рисунок 1 - Поперечное сечение образца трубы пиролиза после эксплуатации



а



б



в

Рисунок 2- Микроструктура основного металла (а), переходной зоны (б) и науглероженной зоны с трещиной (в), 200^x

В связи с этим, сочетание внешних условий при переработке углеводородного сырья: высокие температуры, давление и при этом активная диффузия углерода, позволяет предположить, что в поверхностном слое металла может образовываться, наряду с другими, и молекулярная форма углерода – фуллерены.

Таким образом, анализ литературных данных показал возможность образования фуллеренов в структуре железо-углеродистых сплавов и возникла необходимость в создании методики выделения фуллеренов.

Одним из перспективных путей решения задачи количественного описания структур материалов, в том числе и сложной системы железо-углеродистых сплавов, является их параметризация, основанная на использовании теории

фракталов. Для этого была введена фрактальная размерность, характеризующая в общем случае плотность заполнения объектом окружающего пространства, а также геометрические особенности этого заполнения. Однако если инструментальными методами невозможно определить внутреннее строение элементов структуры, либо имеется возможность получить снимок лишь локального участка структуры на одном масштабе, фрактальный подход для анализа не всегда применим.

Преодоление этого ограничения связано с разработкой мультифрактального подхода, в частности, мультифрактальной параметризации (МФП) структур. Проводить ее позволяет программа MFRDrom, созданная в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН [37-39]. Она дает возможность на основе связи мультифрактальной и геометрической асимметрий вводить и исследовать количественные характеристики однородности и упорядоченности структур, которые извлекаются из плоских изображений с помощью компьютерного алгоритма. Применение МФП структур должно помочь в установлении местонахождения фуллеренов и доказательстве того, что на молекулярном уровне они необходимы для улучшения динамических свойств (устойчивости, адаптивности) при диссипации энергии наряду с уже известными структурами адаптации.

Разработанная методика выделения и идентификации фуллеренов из структуры железо-углеродистых сплавов отрабатывалась на образцах из серого чугуна СЧ25 [40-42]. Она основана на различии в физических и химических свойствах и реакциях в растворах электролитов фаз, содержащих углерод: горячие концентрированные кислоты и растворы щелочей не действуют на графит, в то время как цементит разлагается под их действием, а свободный углерод (углерод твердого раствора) остается в нерастворимом остатке [43].

Методика включает: 1) очистку поверхности образца до металлического блеска; 2) получение стружки; 3) растворение стружки плавиковой кислотой; 4) экстракцию осадка растворителем. В качестве растворителя применялся бензол или четыреххлористый углерод. Для каждого сочетания кислоты и растворителя было получено по две пробы, одна из которых – экстракт, а другая – ос-

тавшийся осадок после испарения растворителя. Как показала в дальнейшем инфракрасная (ИК) спектрометрия [42], лучшие результаты по выделению фуллеренов дает методика приготовления проб при растворении образца в плавиковой кислоте с последующей экстракцией фуллеренов четыреххлористым углеродом. Поэтому такое сочетание и было выбрано для приготовления остальных проб исследуемых материалов.

Исследование проб, полученных из железо-углеродистых сплавов, и, для сравнения, чистых фуллеренов (смесь 99% C_{60} и 1% C_{70}) проводилось комбинацией физических методов исследования, определяющих различные характеристики нанобъектов (масс-, ИК-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, малоугловое рассеивание рентгеновских лучей, сканирующая туннельная микроскопия) [44]. С помощью этих методов было доказано наличие фуллеренов C_{60} и C_{70} в структуре железо-углеродистых сплавов.

Возможность самоорганизации фуллеренов на первой стадии получения железо-углеродистых сплавов была рассмотрена на примере доменного процесса. Для исследований были получены образцы передельного чугуна ПЛ1. Плавка проводилась на Белорецком металлургическом комбинате. В состав исходных шихтовых материалов для загрузки в печь входили агломерат, окатыши и известняк. В качестве топлива применялся кокс, полученный из каменного угля Кузнецкого бассейна. Разливка чугуна в изложницы проводилась при температуре 1500 °С. Были получены слитки размером 90×60×40 мм.

Из всех компонентов шихты доменной плавки потенциальным источником фуллеренов является кокс, содержащий в данном случае 82,55% углерода, образцы которого и были отобраны для исследований. Также из системы сухих пылеуловителей, установленной в доменной печи, была взята колошниковая пыль, содержащая около 12% углерода.

Для сравнения результатов было проведено несколько плавов чугуна ПЛ1, образцы которого незначительно отличались по химическому составу. По той же технологии были получены образцы литейных чугунов Л4 и Л5.

Пробы, полученные из всех образцов чугунов, концентрированные экстракты кокса и колошниковой пыли в CCl_4 исследовались с помощью масс- и ИК-

спектрометрии. Анализ полученных масс-спектров положительных ионов показал наличие во всех пробах фуллеренов C_{60} , что подтверждается их изотопным составом.

Определение наличия фуллеренов и их количества в коксе и колошниковой пыли подтвердило возможность их попадания в структуру железо-углеродистых сплавов из углеродсодержащих компонентов шихты.

ИК-спектральный анализ показал, что для передельных и литейных чугунов количество фуллеренов уменьшается при увеличении процентного содержания углерода (рисунок 3). В связи с этим можно предположить, что для образования фуллеренов требуется наличие определенного количества атомов углерода в скоплениях. Их недостаток или избыток приводит к образованию других форм углерода.

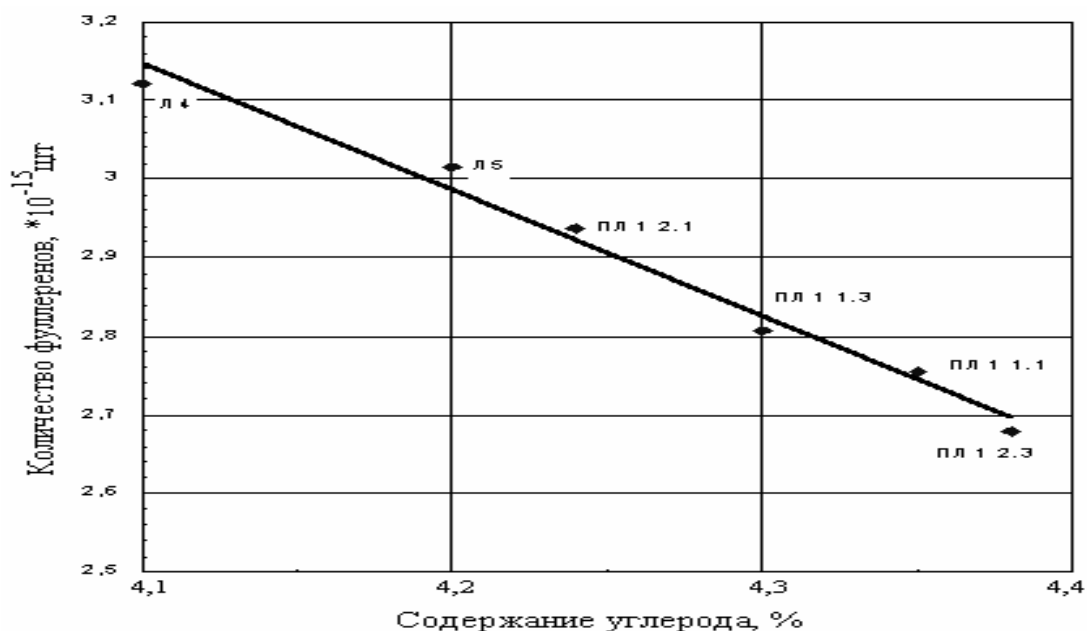


Рисунок 3 - Зависимость количества фуллеренов от процентного содержания углерода в сплаве

Белый чугун ПЛ1 имеет структуру, состоящую из ледебурита и перлита. С увеличением содержания углерода в них прямо пропорционально увеличивается количество цементита и уменьшается количество феррита, что подтверждается результатами измерения твердости и проведенным микроструктурным анализом. Литейные чугуны Л4 и Л5 при охлаждении на воздухе имеют структуру серого чугуна с ферритно-перлитной основой и пластинчатым графитом.

Сопоставление результатов микроструктурного и ИК-спектрального анализа позволило установить корреляцию между количеством фуллеренов C_{60} и свобод-

ным углеродом: чем больше процентное содержание углерода в сплаве, тем больше его идет на формирование цементита, т.е. меньше его остается в свободном состоянии и, как следствие, образуется меньшее количество фуллеренов.

Дальнейшее исследование было направлено на изучение влияния нестационарных условий охлаждения при первичной кристаллизации слитков на образование фуллеренов. Для этого переплавкой литейного чугуна Л5 были получены высокопрочный чугун с шаровидным графитом ВЧ60 и серые чугуны с пластинчатой формой графита СЧ15, СЧ18, СЧ25. Плавка производилась в литейном цехе ОАО Уфимского моторостроительного производственного объединения (УМПО). Были получены слитки размером 105×30×30 мм. Различные условия охлаждения слитков приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Условия получения образцов

Условия охлаждения	Время охлаждения, ч	Скорость охлаждения, град./мин
на воздухе	2	4,5
в воде с начальной температурой 20 °С	0,5	250
с печью (начальная температура 900 °С)	24	0,4314
выдержка в печи при 900 °С 2, 4, 6 часов (с дальнейшим охлаждением на воздухе)	2	-

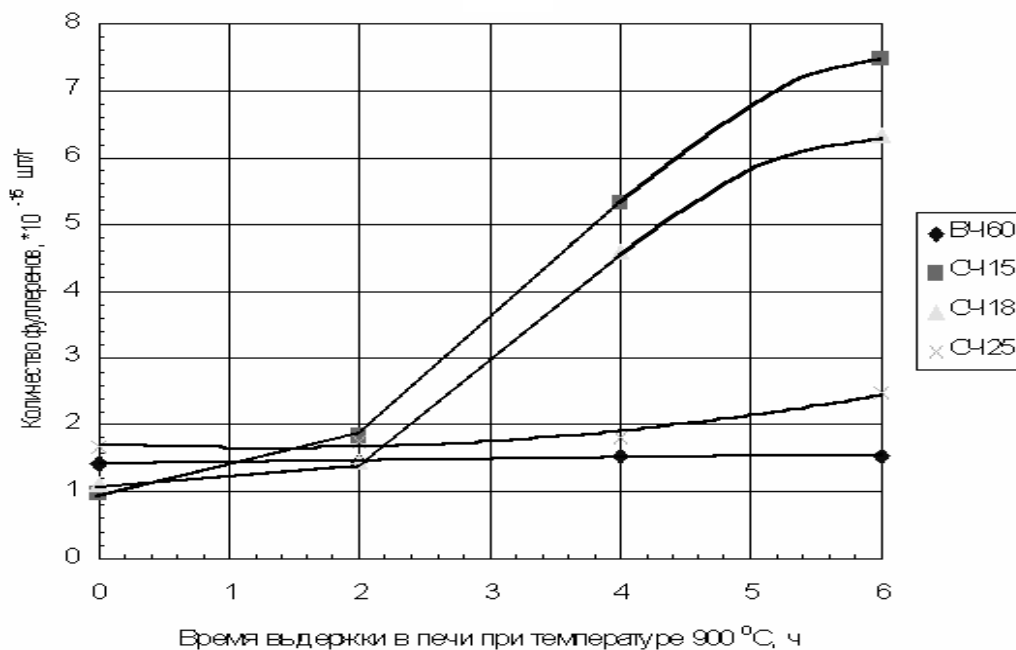
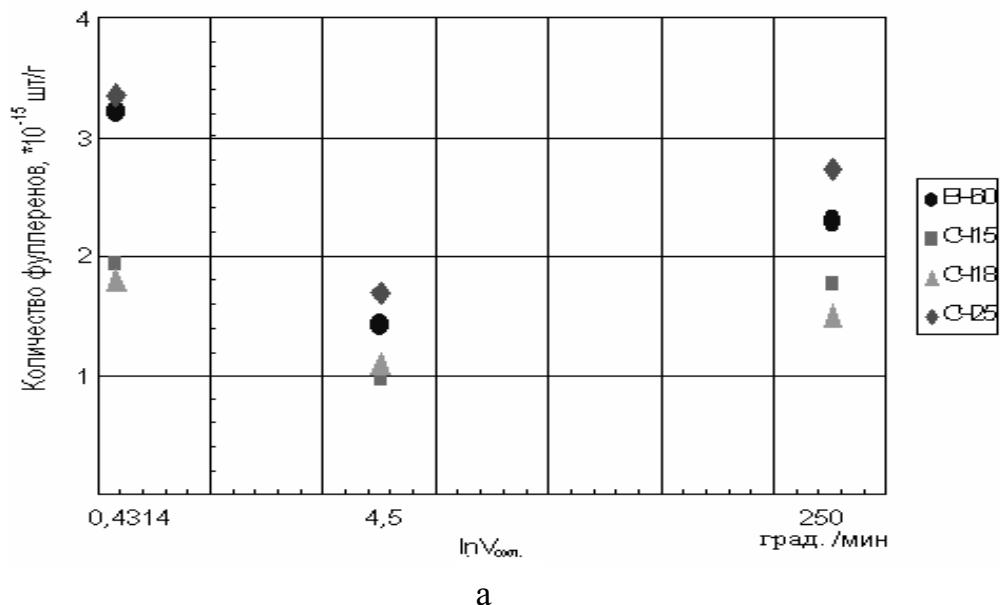
Для сравнения был получен серый чугун СЧ18 в вагранке - вертикальной шахтной печи цилиндрической формы, установленной на колоннах.

Из всех полученных образцов были приготовлены пробы и исследованы ИК-спектральным анализом. Результаты определения количества фуллеренов представлены на рисунке 4.

Количество фуллеренов в чугуне СЧ18, полученного в вагранке, оказалось примерно в 2,7 раза больше, чем при получении его в индукционной печи. Это хорошо объясняется дополнительным переходом фуллеренов из кокса, так как способ выплавки чугуна подобен доменному производству.

Анализируя зависимость количества фуллеренов от скорости охлаждения (рисунок 4, а), можно выделить две группы чугунов, имеющих одинаковый характер поведения при кристаллизации: первая – чугуны ВЧ60 и СЧ25, вторая - чугуны СЧ15 и СЧ18. Полученные результаты можно объяснить различным соотношением статической составляющей фуллеренов - перешедших в структуру при переплавке литейного чугуна, и динамической - образовавшихся в результате фазовых

превращений при охлаждении слитка.



б

Рисунок 4 – Зависимость количества фуллеренов от скорости охлаждения (а) и времени выдержки (б) отливок в печи

При увеличении времени выдержки в печи увеличивается роль диффузии углерода в формировании структуры и видно, что эти две группы чугунов резко отличаются друг от друга (рисунок 4, б).

Структура серых чугунов феррито-перлитная с мелкими включениями пластинчатого графита, чугуна ВЧ60 - перлитная с графитовыми включениями шаровидной формы, окруженными ферритной фазой. С увеличением длитель-

ности выдержки в печи при температуре 900 °С и уменьшением скорости охлаждения, как показала оценка фазового состава сплавов, происходит увеличение ферритной и графитных составляющих, так как при распаде цементита выделяется дополнительный углерод. Это сопровождается одновременным возрастанием количества фуллеренов, например, для чугуна СЧ15 при выдержке в печи 6 часов по сравнению с охлаждением на воздухе происходит увеличение количества фуллеренов примерно в 7 раз (таблица 2).

Таблица 2 – Оценка фазового состава и количества фуллеренов для чугуна СЧ15 при разных условиях охлаждения

Условие охлаждения	Состав фаз, %			Количество фуллеренов в 1 г образца, *10 ⁻¹⁴ шт.	
	феррита	перлита	графита		
На воздухе	15,2	76,4	8,4	9,830	
Время выдержки в печи	2 часа	30,6	57,7	11,7	18,480
	4 часа	66,3	20,4	13,3	53,107
	6 часов	75,0	10,0	15,0	74,647

Для описанных выше чугунов была проведена МФП структур по отсканированным микрофотографиям шлифов. Суть ее методики сводилась к выполнению дискретной аппроксимации компьютерных изображений исследуемых структур и их корреляционному анализу с последующим расчетом традиционных мультифрактальных характеристик – $f(\alpha)$ – спектров и D_q – спектров обобщенных размерностей Реньи. Из всех структурно-информационных параметров, полученных при использовании МФП распределения феррита в структуре, для анализа были выбраны следующие: 1) Δ_{100} - мультифрактальная мера упорядоченности - показывает количественную меру нарушения симметрии или степень неравномерности системы; 2) F_{100} – степень однородности. Чем меньше их значения, тем система более равновесна и однородна.

Было определено, что изменение количества фуллеренов происходит в результате изменения структуры чугунов, о чем свидетельствуют соответствующие параметры Δ_{100} и F_{100} . В качестве примера в таблице 3 приведены их значения при охлаждении на воздухе (состояние 1) и выдержке в печи 6 часов при температуре 900 °С с дальнейшим охлаждением на воздухе (состояние 2). Больше изменение значений Δ_{100} и F_{100} , а значит, и большее изменение структуры наблюдается у чу-

гуна СЧ15, меньшее – у ВЧ60, а СЧ18 и СЧ25 занимают промежуточное положение. Эти результаты соответствуют полученной зависимости количества фуллеренов от времени выдержки в печи и доказывают, что фуллерены участвуют в структурных и фазовых превращениях. Кроме того, МФП подтвердила корреляцию между количеством феррита и количеством фуллеренов, так как расчет проводился по зернам феррита.

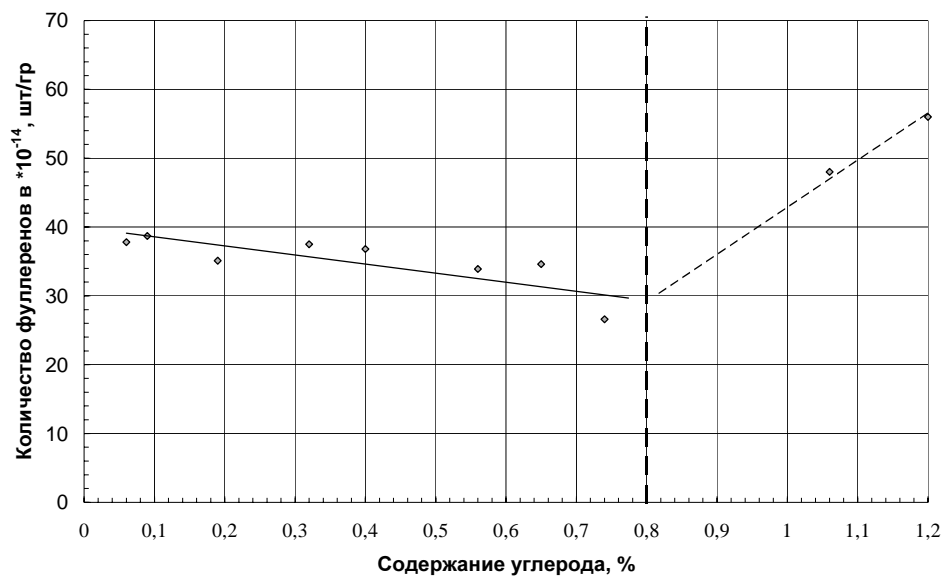
Таблица 3 - Псевдомультифрактальные характеристики чугунов

Образец		Δ_{100}	F_{100}	Разность значений параметров состояния 1 и 2	
Марка чугуна	Состояние			δ	f
СЧ15	1	-0,691	6,631	0,585	3,607
	2	-0,106	3,024		
СЧ18	1	-0,344	3,049	0,280	1,799
	2	-0,624	4,848		
СЧ25	1	-0,287	3,921	0,152	1,005
	2	-0,135	2,916		
ВЧ60	1	-0,150	2,874	0,024	0,195
	2	-0,126	2,679		

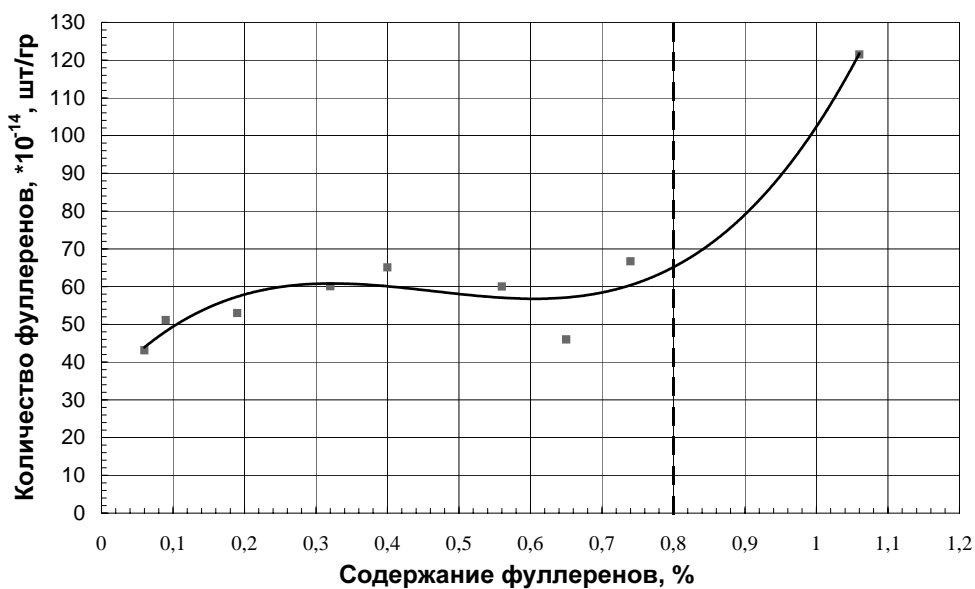
Исследовано также образование фуллеренов в углеродистых сталях при повторных термических воздействиях. Для этого были получены образцы углеродистых качественных сталей марок 08, 10, 20, 35, 40, 55 и инструментальных сталей У7, У8, У10 и У12 путем переплавки армко-железа с добавлением графита, марганца, кремния и силикокальция. Плавка проводилась в литейном цехе ОАО УМПО. Размер отливок 120×50×50 мм. Для изучения влияния термической обработки на изменение количества фуллеренов часть образцов каждой из исследуемых сталей подвергалась отжигу при температуре 850 °С с выдержкой в печи в течение 2 часов.

Результаты определения количества фуллеренов в сталях приведены на рисунке 5. Видно, что в доэвтектоидных сталях количество фуллеренов незначительно уменьшается при увеличении содержания углерода и достигает минимума в области эвтектоида. Микроструктурный анализ показал, что стали имеют фазовый состав, соответствующий классической диаграмме Fe–C: в доэвтектоидных сталях феррито-перлитная структура с постепенным уменьшением содержания феррита в перлитных колониях, структура заэвтектоидных сталей У10 и У12 состоит из перлита и избыточного цементита. При этом происходит уменьшение количества

феррита с увеличением количества цементита. Это подтверждается результатами измерения твердости.



а



б

Рисунок 5 – Зависимость количества фуллеренов от содержания углерода в углеродистых сталях после первичной кристаллизации (а) и отжига (б)

После проведения отжига количество перлита в отожженных сталях меньше, чем после первичной кристаллизации (см. рисунок 5). Зависимость количества фуллеренов от процентного содержания углерода в сплаве носит нелинейный характер, однако, количество фуллеренов увеличилось по сравнению с первичной кристаллизацией. Это можно объяснить тем, что при нагреве выше критических

температур A_{C3} происходит распад феррито-цементитной структуры с образованием аустенита. Все фуллерены, находящиеся в феррите, переходят в аустенит. Распад цементита сопровождается выделением свободного углерода, из которого может образовываться дополнительное количество фуллеренов. Вследствие этого количество цементита в отожженных сталях меньше, чем в исходной структуре, а количество фуллеренов – больше.

Полученные результаты подтверждаются данными МФП, результаты которой приведены в таблице 4. Ее анализ показал, что изменение параметров структуры, произошедшее в результате отжига, сопровождается увеличением количества фуллеренов. Например, большее изменение параметра Δ_{100} , а значит и большее изменение структуры, произошло у стали У10, что соответствует наибольшему изменению количества фуллеренов. Таким образом, МФП структур сталей также подтвердила корреляцию количества феррита и фуллеренов, полученную для чугунов, и вывод о том, что фуллерены участвуют в процессе структурных и фазовых превращений.

Таблица 4 – Сравнение результатов МФП и изменения количества фуллеренов до (1) и после отжига (2)

Марка стали		Δ_{100}	F_{100}	Влияние отжига на изменение параметров		Изменение количества фуллеренов, $\cdot 10^{-14}$, шт./г
				δ	f	
08	1	0,042	2,188	0,011	0,009	5,3
	2	0,031	2,179			
10	1	0,051	2,414	0,016	0,187	12,4
	2	0,035	2,227			
20	1	0,050	2,319	0,028	0,177	18,6
	2	0,022	2,142			
35	1	0,085	2,467	0,062	0,869	22,6
	2	0,023	3,336			
40	1	0,144	2,320	0,041	0,597	26,9
	2	0,185	2,917			
55	1	0,023	2,773	0,038	0,321	26,1
	2	0,061	2,452			
У7	1	0,184	2,383	0,018	0,086	9,1
	2	0,202	2,469			
У8	1	0,142	2,887	0,059	0,433	39,1
	2	0,201	2,454			
У10	1	0,166	3,653	0,100	0,092	73,5

Изменение количества фуллеренов в процессе графитизации изучалось на образцах высокопрочного чугуна ВЧ60. Образцы чугуна помещались в солевой раствор (20% KCl+60% NaCl) для предотвращения выгорания углерода и выдерживались в печи в течение 12, 24 и 36 часов при температуре 850 °С. Оказалось, что в образцах после графитизации количество фуллеренов увеличилось по сравнению с первичной кристаллизацией. Было получено, что увеличение времени выдержки в печи до 36 часов привело к увеличению количества фуллеренов примерно в 7 раз. Этот результат также подтверждает вывод о том, что фуллерены участвуют в структурных и фазовых превращениях.

Одновременное влияние первичной кристаллизации и термической обработки на образование фуллеренов рассматривалось на примере сварного соединения. Электродуговая сварка, применяемая в данной работе, является металлургическим процессом, при котором ванна расплавленного металла в процессе первичной кристаллизации образует сварной шов, а в зоне основного металла при термическом воздействии происходят структурные и фазовые превращения.

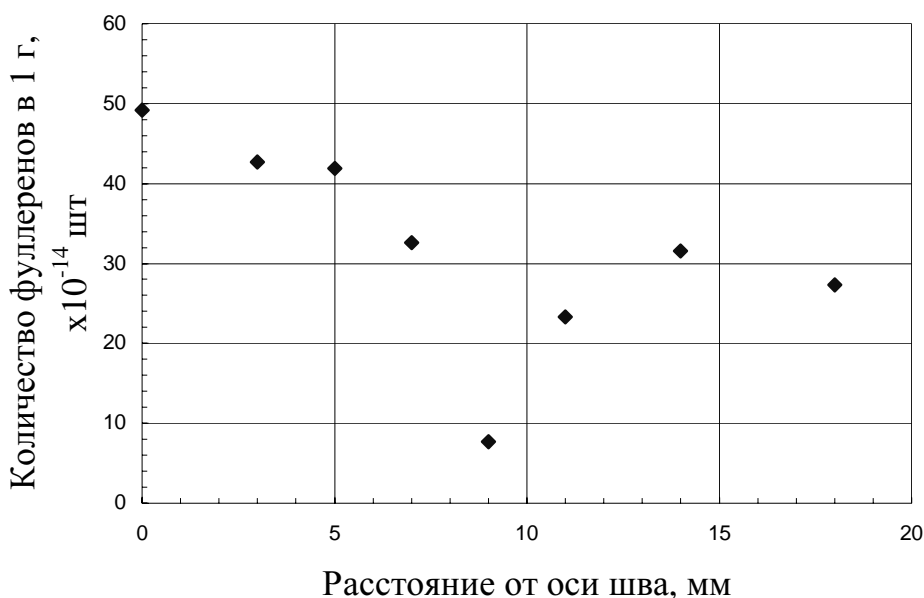
Для получения сварных соединений были использованы листовые горячекатанные качественные углеродистые стали марок 20, 25, а также углеродистая сталь обыкновенного качества марки ВСтЗсп. Сварка выполнялась сварочным трактором АДФ-1002. Использовался флюс марки АН348А и сварочная проволока Св08А диаметром 3 мм. Встык сваривали пластины размером 600×150 мм, толщиной 6 и 10 мм.

Распределение микротвердости, характерное для механически неоднородных зон сварных соединений, показано на примере сварного соединения из стали 20 (рисунок 6). По сравнению с основным металлом металл сварного шва имеет более высокую твердость, а в зоне термического влияния (ЗТВ) - меньшую.

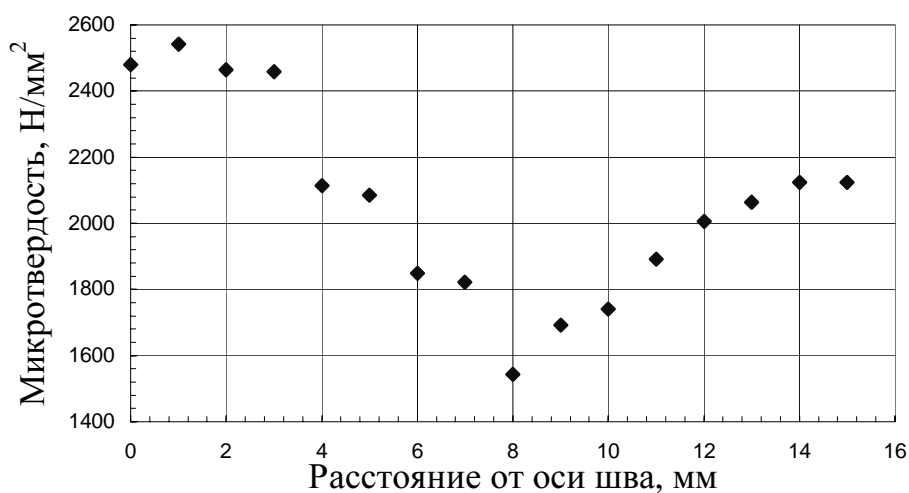
Зоны сварных соединений, шов, ЗТВ и основной металл отличаются микроструктурой. Основной металл имеет зернистую феррито-перлитную структуру. При двухсторонней сварке второй шов имеет дендритную структуру, образовавшуюся в процессе первичной кристаллизации сварочной ванны, а первый - мелкозернистую структуру перекристаллизованного металла за счет нагрева вторым швом. В зоне перегрева вблизи линии сплавления шва с основным металлом

структура Видманштетта.

В соответствие с распределением микротвердости по зонам сварного соединения была снята стружка для приготовления проб. Используя методику идентификации и выделения фуллеренов C_{60} из железо-углеродистых сплавов, были получены распределения количества фуллеренов по зонам сварных соединений. Для стали 20 оно приведено на рисунке 6, а. Видно, что оно носит гетерогенный характер. Максимальное их количество наблюдается в шве, минимальное – в области ЗТВ.



а



б

Рисунок 6 – Сравнение распределения количества фуллеренов (а) и микротвердости (б) по зонам сварного соединения из стали 20, выполненного двухсторонней сваркой

Повышение содержания фуллеренов в шве по сравнению с основным металлом можно объяснить двумя последовательно проходящими процессами: 1) рост концентрации углерода в жидкой фазе на границе фронта кристаллизации; 2) фазовые превращения при охлаждении металла шва. Таким образом, в структуре сварного шва присутствуют фуллерены, образовавшиеся в процессе первичной и вторичной кристаллизации.

Минимальное количество фуллеренов в области ЗТВ объясняется наименьшим содержанием в ней феррита (51,4%) по сравнению со сварным швом (75,6%) и основным металлом (66,8%).

Повторный нагрев первого шва вторым при двухсторонней сварке практически не вызывает изменения количества фуллеренов.

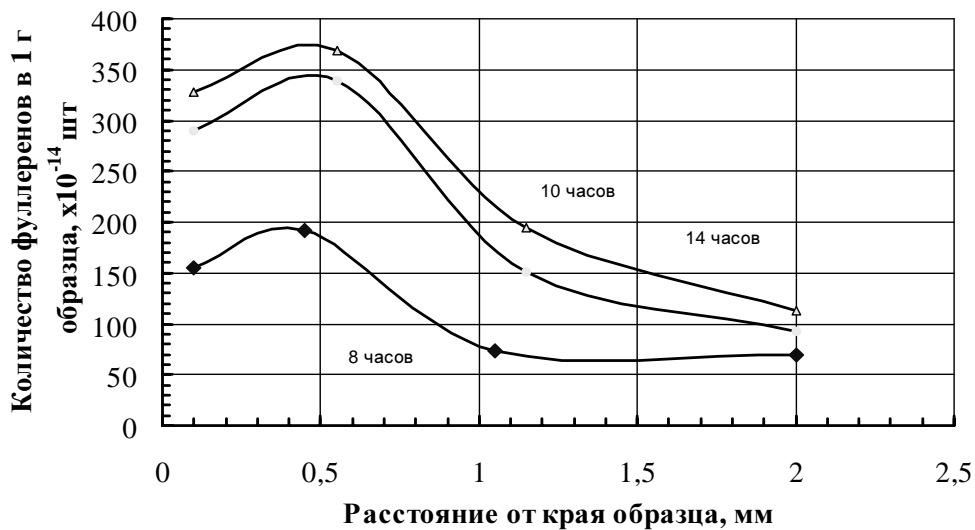
При сравнении распределений количества фуллеренов и микротвердости прослеживается корреляция: при увеличении количества фуллеренов микротвердость увеличивается (см. рисунок 6).

Сочетание высоких температур, давления и активной диффузии углерода, характерное для переработки углеводородного сырья, должно способствовать образованию наряду с другими, и молекулярной формы углерода – фуллеренов. Для проверки данного предположения исследовались образцы, вырезанные из трубы змеевика печи пиролиза, свойства которых описаны выше. Поиск фуллеренов проводился как в основном металле, так и в науглероженном слое. Было получено, что количество фуллеренов в науглероженном слое примерно в 5,5 раз больше, чем в основном металле. Можно предположить, что они образуются в микропорах, захватывающих углерод. На возможность этого указывает факт накопления атомарного углерода в порах, возникающих при термоциклировании отливок из серых чугунов [45].

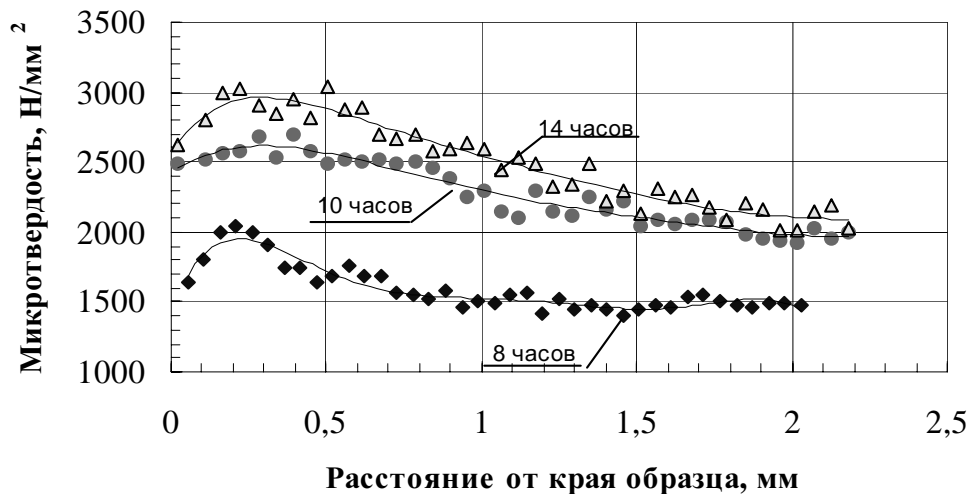
Более подробно процесс насыщения поверхности стали углеродом был рассмотрен на примере цементации - управляемого процесса диффузии. Исследовались образцы из углеродистых качественных сталей 08, 10 и 20, методика получения которых приведена в четвертой главе. Перед процессом цементации была проведена чистовая обработка их поверхности. При проведении газовой цементации применялся карбюризатор «синтин», представляющий собой многокомпонентную систему, состоящую из N_2 - CO_2 - CO - H_2 - H_2O - CH_4 . Процесс проходил при темпера-

туре 925 °С, образцы выдерживали в печи 8, 10 и 14 часов для получения науглероженного слоя разной толщины и охлаждали на воздухе. Часть образцов подвергалась закалке с температуры 860 °С в индустриальном веретенном масле И20А. Дальнейший отпуск проводился в печи при температуре 160 °С с выдержкой в течение трех часов и охлаждением на воздухе. Дополнительно по одному образцу каждой марки стали выдерживали в печи в течение 10 часов при температуре 925 °С без насыщения углеродом.

Стружка для приготовления проб снималась в соответствии с распределением микротвердости по сечению образцов (рисунок 7). Анализ ее значений показал, что глубина науглероженного слоя составляет для образцов с выдержкой 8 часов – 0,4 мм, 10 часов – 1 мм и 14 часов – 1,3 мм.



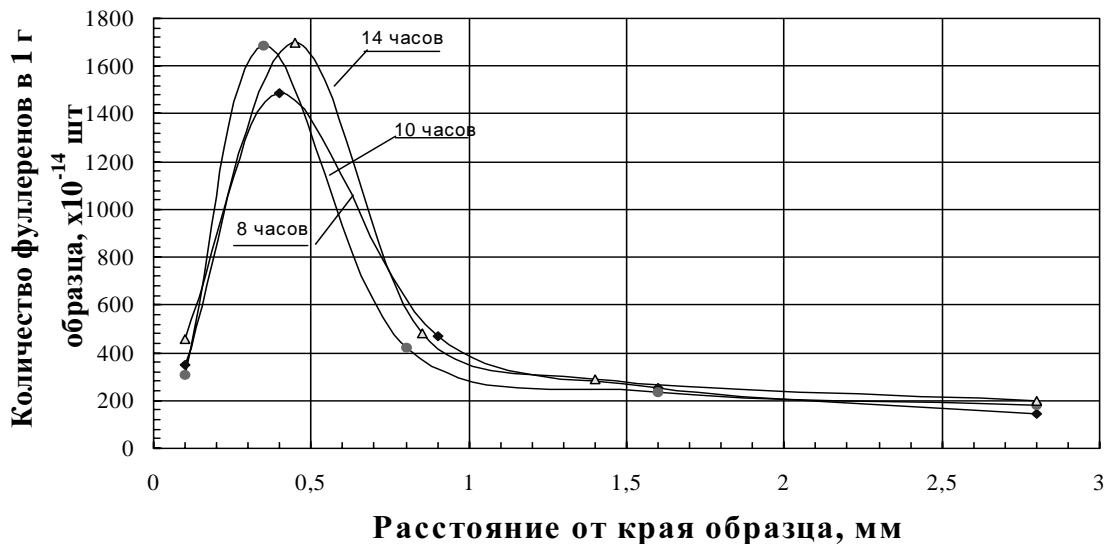
а



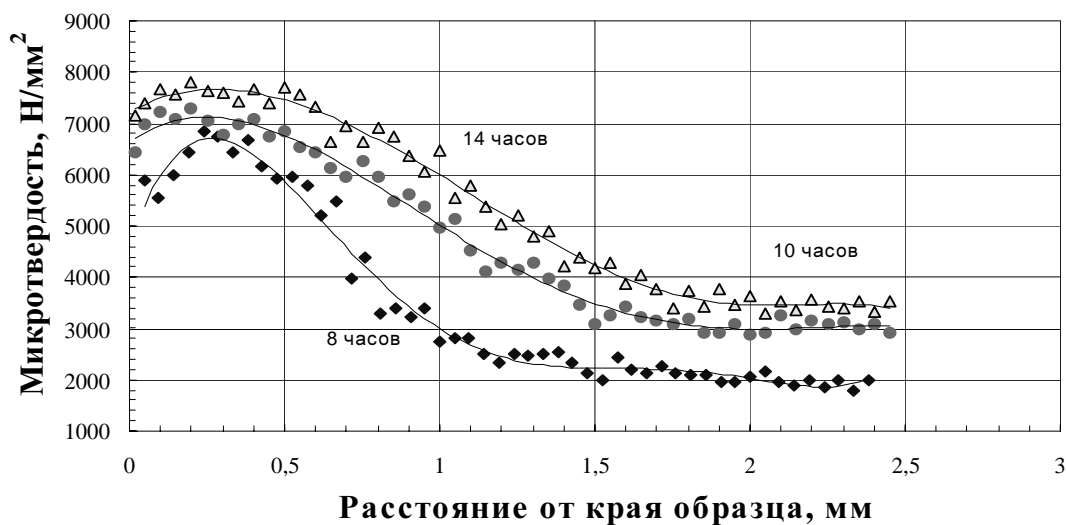
б

Рисунок 7 – Сравнение количества фуллеренов (а) и микротвердости (б) по толщине образцов после цементации

После проведения термообработки микротвердость образцов значительно повысилась (рисунок 8). ИК-спектральный анализ всех исследуемых проб показал наличие фуллеренов C_{60} в разных количествах. Распределение фуллеренов по толщине образцов приведено на рисунке 8, а.



а



б

Рисунок 8 – Сравнение количества фуллеренов (а) и микротвердости (в) по толщине образцов после цементации и цементации и ТО

Количество фуллеренов значительно увеличилось после отжига при температуре $925^{\circ}C$ в течение 10 часов ($90,5 \cdot 10^{14}$ шт) по сравнению с образцами после первичной кристаллизации ($34,4 \cdot 10^{14}$ шт). Это подтверждает результаты, полученные при исследовании процесса графитизации чугуна ВЧ60.

Анализ распределений количества фуллеренов C_{60} по сечению образцов по-

сле цементации показал, что в науглероженной зоне количество фуллеренов значительно больше, чем в основном металле. Например, после 14 часов цементации в образцах стали 20 произошло их увеличение примерно в 4 раза (см. рисунок 7, а). Характер распределения количества фуллеренов по сечению образцов исследованных сталей аналогичен, однако наблюдается тенденция их пропорционального уменьшения при увеличении процентного содержания углерода в стали.

Экстремальный характер полученных зависимостей объясняется оптимальной с точки зрения образования фуллеренов поровой структуры в зоне на расстоянии 0,3-0,4 мм от края образца.

Увеличение времени цементации приводит к увеличению количества образующихся фуллеренов. При этом интервал между максимальными значениями уменьшается. Это говорит о том, что дальнейшее увеличение длительности процесса не повлечет существенных изменений в количестве фуллеренов.

Эксперименты показали, что дополнительная термообработка привела к увеличению количества фуллеренов во всех зонах (см. рисунок 8, а). Резкое увеличение количества фуллеренов в науглероженной зоне по сравнению с основным металлом (примерно в семь раз) автор связывает с наличием большого количества в ней свободного углерода.

Для всех образцов после цементации также была выявлена корреляция между распределениями количества фуллеренов и микротвердости по сечению (см. рисунки 7, 8): при увеличении количества фуллеренов микротвердость увеличивается, что указывает на возможность влияния фуллеренов на механические свойства сплавов из-за участия их в создании структур адаптации на субзеренном уровне.

Таким образом, теоретически обосновано и экспериментально идентифицировано образование молекулярной формы углерода - фуллеренов в углеродистых сплавах на основе железа. Для ряда распространенных в нефтегазовой отрасли материалов (углеродистых качественных и инструментальных сталей; серых и высокопрочных чугунов) проведена количественная оценка содержания фуллеренов в структуре. Разработана экспериментальная методика выделения фуллеренов из сталей и чугунов, основанная на электролитическом растворении матрицы с последующей экстракцией фуллеренов растворителем и позволяющая определять их

количество в металле.

Обобщая результаты всех проведенных исследований, которые позволили выделить три возможных механизма появления фуллеренов в структуре углеродистых сталей и чугунов: первый – переход их из фуллеренсодержащей шихты во время металлургических процессов получения сплавов, второй – образование их в процессе первичной кристаллизации, третий – в ходе структурных и фазовых превращений, протекающих в результате термических воздействий.

Список литературы

1. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
2. Губенко С.И. К вопросу о синтезе алмаза// МиТОМ, 1994.- №3.- С. 37.
3. Жуков А.А., Снежной Р.Л., Давыдов С.В. Об образовании компактного графита в чугуне// МиТОМ, 1981.- № 9.- С. 21.
4. Кимстач Г.М., Уртаев А.А., Молодцова Т.Д. Об образовании карбина в Fe-C сплавах// МиТОМ, 1988.- № 4.- С. 9-12.
5. Кимстач Г.М., Уртаев А.А., Молодцова Т.Д. О существовании карбина в структуре аустенитного чугуна// МиТОМ, 1991.- № 2- С. 17-18.
6. Жуков А.А. О формах существования углерода в чугунах// МиТОМ, 1992.- № 11.- С. 34.
7. Zhukov A.A., Snezhnoy R.L., Girshovitch N.G. Soviet research work on the liquid state on cast iron.- AFS International Cast Metals Journal. 1976. Vol. N1. P. 11-16.
8. Zhukov A.A., Ramachandra Rao P. New findings in carbon chemistry and their relation to cast iron.- Indian Foundry Journal. 1994. N6. P. 13-18.
9. Гветадзе Р.Г., Хидашели Н.З., Черный В.Г., Гогесашвили Г.Н., Свистунова З.В. Особенности формирования структуры высокопрочных деформируемых чугунов// Литейное производство, 1990.- №3.- С. 708.
10. Lipson H., Petch N.J. The crystal structure of cementite Fe_2C // J. Iron and Steel Inst.- Vol. 142, No.1.- Pp. 95 – 106.
11. Гаврилюк В.Г. Распределение углерода в стали.- Киев: Наукова думка, 1987.- С. 7 – 192.

12. Рахманов Н.Я., Сиренко А.Ф., Баларев С.А. Тепловое расширение цементита заэвтектоидного железоуглеродистого сплава// МиТОМ.- №1, 1997.- С.6 – 11.
13. Станцо В.В., Черненко М.Б. Водород-хром. – М.: Наука, 1971. – 360 с.
14. Eaton P.E., Cole T.W.// J. Am. Chem. Soc., 1964.- V. 86, P. 3158.
15. Опенов Л.А., Елесин В.Ф.// Письма в ЖЭТФ, 1998.- N68.- С. 695.
16. Ионов С.П., Любимов В.С., Порай-Кошиц М.А.// Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1969.- N12.- С. 2692.
17. Babic D., Volaban A.T., Klein D.J. Nomenclature and Coding of Fullerenes// J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1995.- Vol. 35.- Pp. 515-526.
18. Елецкий А.В., Смирнов В.М. Фуллерены// УФН, 1993.- № 2.- С. 33-58.
19. Елецкий А.В., Смирнов В.М. Фуллерены и структура углерода// УФН, 1995.- № 9.- С. 976-1009.
20. Краткая химическая энциклопедия. Под ред. Кнунянц И.Л. и др.- Т.5.– М.: Советская энциклопедия, 1963.– 1184 с.
21. Шоршоров М.Х., Манохин А.И. Теория неравновесной кристаллизации плоского слитка.- М.: Наука, 1992.- 112 с.
22. Campbell E.D.// Am. Chem. J, 1896.- V. 18.- P. 836.
23. Гуляев Г.П. О диаграмме железо-углерод// МиТОМ, 1990.- №7.- С. 21.
24. Драпкин Б.М., Фокин Б.В. О модуле Юнга цементита// ФММ, 1980.- Т. 49.- №3.- С. 649-651.
25. Жуков А.А. О диаграмме состояния сплавов системы Fe-C// МиТОМ, 1988.- №4.- С. 2-9.
26. Залкин В.М. Некоторые дискуссионные вопросы кинетики превращения перлита в аустенит при нагреве стали// МиТОМ, 1986.- №2.- С. 14-19.
27. Левицкий В.В., Дозморов С.В. Кластерный механизм образования центров кристаллизации графита в расплаве чугуна// Литейное производство, 1988.- №9.- С. 6-7.
28. Белоус М.В., Новожилов В.Б, Шейко Ю.В. Распределение углерода по состояниям в отпущенной стали// ФММ, 1995.- Т. 79.- № 4.- С. 128.
29. Жуков А.А., Ильинский В.А., Шигуц Ю.Ю., Костылева Л.В. Взаимо-

действие и массоперенос в жидком чугуна // Литейное производство, 1986.- №2.- С. 7-9.

30. Билецкий А.К, Шумихин В.С. Механизм формирования в чугуна компактных графитных включений// Литейное производство, 1992.- №1.- С. 3-5.

31. Байков А.А. Собрание трудов: Т.II.- М.: Изд-во АН СССР, 1948.- С. 70-97.

32. Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А., Шагинян Ш.А., Моделирование образования фуллеренов методом молекулярной динамики// ЖФХ, 1997.- Т. 71.- № 2.- С. 310-312.

33. Тиличев М.Д. Химия крекинга. М. – Л.: Госоптехиздат. 1941.– 268 с.

34. Закирничная М.М., Чиркова А.Г., Худяков М.А. Результаты исследования змеевиков печей пиролиза/ Материалы 51 Межвузовской студенческой научной конференции.- Москва: ГАНГ, 1997.- С. 6.

35. Закирничная М.М., Чиркова А.Г., Мингазов К.Р., Хуснияров М.Х., Диффузионное насыщение углеродом поверхности труб печей пиролиза/ Материалы 51 Межвузовской студенческой научной конференции.- Москва: ГАНГ, 1997.- С. 31.

36. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа.- М.: Химия, 1968. 246 с.

37. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Терентьев В.Ф.// Известия РАН, серия «Металлы», 1993.- №4.- С. 164-178.

38. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Терентьев В.Ф.// Материаловедение, 1998.- №2.- С. 19-24.

39. Иванова В.С., Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Пименов В.Н. Фрактальная параметризация структур в радиационном материаловедении. Учебно-методическое пособие. – М.: Интерконтакт Наука, 1993.- 50 с.

40. Закирничная М.М., Кузеев И.Р. Определение формы свободного углерода в углеродистых сплавах// Материалы XXXXVII-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.-Уфа: УГНТУ, 1996.- С. 166.

41. Закирничная М.М. Методика разделения углерода, связанного в карбидах, твердом растворе и графита// Материалы XXXXVII-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.-Уфа: УГНТУ, 1996.- С. 166.

42. Закирничная М.М. Фуллеренная модель структуры железо-углеродистых сплавов. Препринт. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1996.- 35 с.

43. Лашко Н.Ф., Заславская Л.В., Козлова М.Н., Морозова Г.И., Сорокина К.П., Яковлева Е.Ф. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов -2-е изд.- М.: Металлургия, 1978.- 336 с.

44. Закирничная М.М. Методика идентификации фуллеренов, выделенных из железо-углеродистых сплавов// «Заводская лаборатория».- М., 2001.- №8.- С. 22-28.

45. Колесниченко А.Г. Образование компактного графита в кокильных отливках из серого чугуна при их термоциклировании// Литейное производство, 1988.- №4.- С. 5-6.